

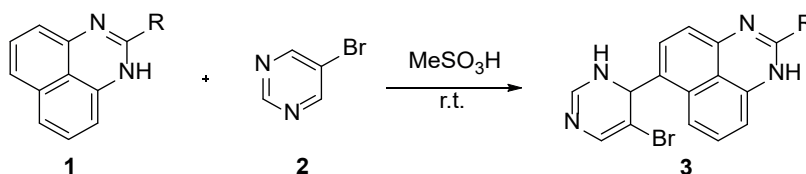
С. В. Щербаков, А. В. Аксенов, А. Ю. Магомедов,
В. Ю. Щербакова

Северо-Кавказский федеральный университет,
355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
shcherbakov.st@gmail.com

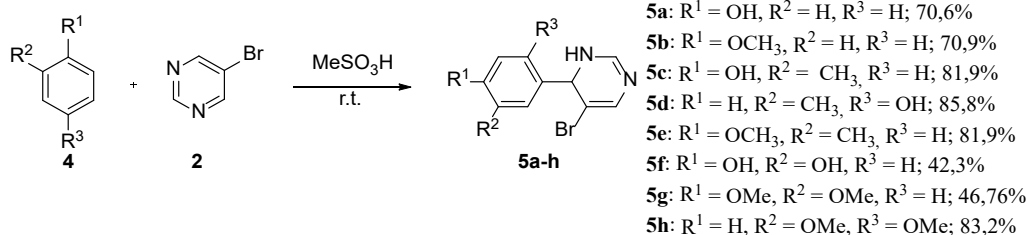
СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-5-(ФЕНИЛЭТИНИЛ)ПИРИМИДИНОВ*

Ключевые слова: пиримидин, 1*H*-перимидины, реакция Соногаширы, кросс-сочетание, окисление.

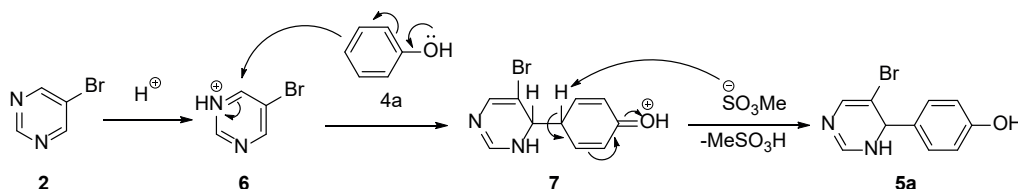
Ранее в нашей лаборатории была разработана методика синтеза 6-(5-бром-3,4-дигидропиримидин-4-ил)-1*H*-перимидинов **3**, основанная на реакции перимидинов **1** с 5-бромпиримидином **2** в метансульфоновой кислоте.



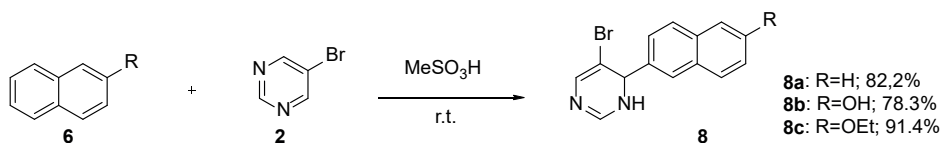
После получения положительного результата при проведении реакции на 1*H*-перимидинах была исследована реакция активированных аренов **4** с 5-бромпиримидином **2** в метансульфоновой кислоте. Данная реакция протекает при комнатной температуре с образованием замещенных продуктов **5**.



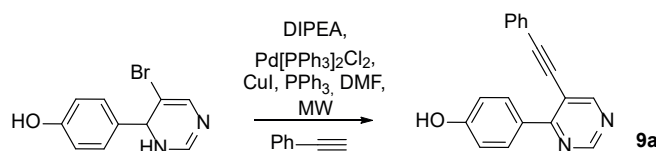
Исзуемая реакция протекает по механизму S_E(Ar). На первом этапе 5-бромпиримидин протонируется метансульфоновой кислотой в соль 5-бромпиримидиния **6**, которая взаимодействует с фенолом **4a**, давая промежуточное соединение **7**. Далее происходит перенос водорода и образование конечного продукта **5a**.



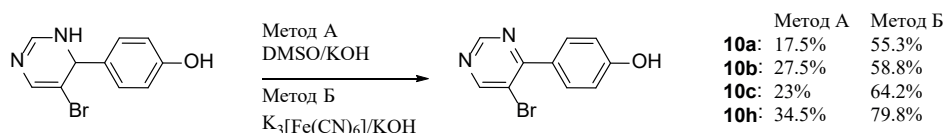
Аналогично реакция протекает и с конденсированными активированными аренами – нафталинами. В случае незамещенного нафталина образуется смесь изомеров (2:1):



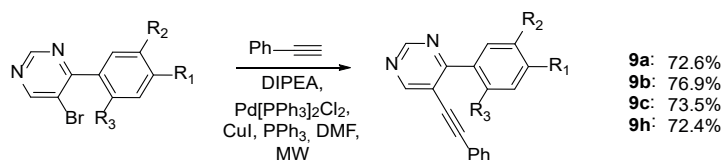
Интересно было исследовать, как поведут себя полученные производные 5-бромпиридина в реакциях кросс-сочетания. Нами была проведена реакция кросс-сочетания Соногаширы **5a** с фенилацетиленом, которая, к нашему удивлению, приводила к трудноразделимой смеси веществ, из которой с выходом 15 % удалось выделить соединение **9a**, вероятно, в результате аэробного окисления 3,4-дигидропиридинового кольца.



Поскольку окисление дигидропиридинового кольца, по-видимому, происходило самопроизвольно, было решено выполнить его в первую очередь. Сначала была предпринята попытка окисления ДМСО (метод А), но этот метод был крайне неэффективным. Однако нам удалось получить практические выходы ароматизированных продуктов **10** в реакциях с водным феррицианидом калия (метод Б).



После окисления реакция кросс-сочетания проходила с умеренными выходами:



Список литературы

1. *Aksenov A. V. et al.* Pyrimidines as Surrogates for 1, 3-Dicarbonyl Compounds in peri Annulation of Perimidines en Route to 1, 3-Diazapyrenes // *European Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 2017, № 12. P. 1666–1673.